

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Application No. : Not Yet Assigned
Applicants : Tatsuo KATAOKA et al.
Filed : Concurrently Herewith
Title : PLATING-PRETREATMENT SOLUTION AND
PLATING-PRETREATMENT METHOD

MAIL STOP PATENT APPLICATION
Commissioner for Patents
P. O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

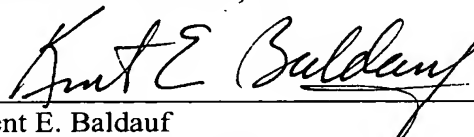
CLAIM FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. §119

Sir:

Applicants claim priority to Japanese Patent Application No. 2003-105685, which corresponds to the above-identified United States patent application and which was filed in the Japanese Patent Office on April 9, 2003. The priority benefits provided by Section 119 of the Patent Act of 1952 are claimed for the above application.

Respectfully submitted,

WEBB ZIESENHEIM LOGSDON
ORKIN & HANSON, P.C.

By 
Kent E. Baldauf
Registration No. 25,826
Attorney for Applicants
700 Koppers Building
436 Seventh Avenue
Pittsburgh, Pennsylvania 15219-1818
Telephone: 412-471-8815
Facsimile: 412-471-4094
E-mail: webblaw@webblaw.com

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 4 月 9 日
Date of Application:

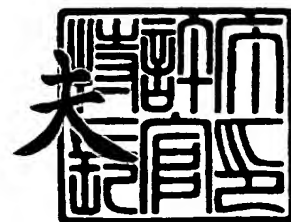
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 1 0 5 6 8 5
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 3 - 1 0 5 6 8 5]

出 願 人 三 井 金 属 鉱 業 株 式 有 限 公 司
Applicant(s):

2 0 0 4 年 2 月 6 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康



出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 0 0 7 6 6 2

【書類名】 特許願

【整理番号】 P03207-010

【提出日】 平成15年 4月 9日

【あて先】 特許庁長官 殿

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県上尾市原市 1 3 3 3 - 2 三井金属鉱業株式会社
総合研究所内

【氏名】 片 岡 龍 男

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県上尾市原市 1 3 3 3 - 2 三井金属鉱業株式会社
総合研究所内

【氏名】 明 石 芳 一

【特許出願人】

【識別番号】 000006183

【氏名又は名称】 三井金属鉱業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100081994

【弁理士】

【氏名又は名称】 鈴 木 俊一郎

【選任した代理人】

【識別番号】 100103218

【弁理士】

【氏名又は名称】 牧 村 浩 次

【選任した代理人】

【識別番号】 100107043

【弁理士】

【氏名又は名称】 高 畑 ちより

【選任した代理人】

【識別番号】 100110917

【弁理士】

【氏名又は名称】 鈴 木 亨

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 014535

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9807693

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書**【発明の名称】** メッキ前処理液およびメッキ前処理方法**【特許請求の範囲】**

【請求項 1】 有機スルホン酸と、チオ尿素と、ホウフッ酸と、次亜リン酸とを含有することを特徴とするメッキ前処理液。

【請求項 2】 上記有機スルホン酸が、フェノールスルホン酸、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、プロパンスルホン酸、2-プロパンスルホン酸、ブタンスルホン酸、2-ブタンスルホン酸、ペンタンスルホン酸およびクロロプロパンスルホン酸よりなる群から選ばれる少なくとも一種類の化合物であることを特徴とする請求項第1項記載のメッキ前処理液。

【請求項 3】 上記メッキ前処理液が、
有機スルホン酸を 8 0 ～ 2 4 0 g/リットルの範囲内の量で、
チオ尿素を 8 0 ～ 2 4 0 g/リットルの範囲内の量で、
ホウフッ酸を 3 0 ～ 1 0 0 g/リットルの範囲内の量で、
次亜リン酸を 3 0 ～ 1 0 0 g/リットルの範囲内の量で含有することを特徴とする請求項第1項記載のメッキ前処理液。

【請求項 4】 上記メッキ前処理液が、界面活性剤を 1 0 g/リットル以上の量で含有することを特徴とする請求項第1項記載のメッキ前処理液。

【請求項 5】 前記メッキ前処理液が、絶縁フィルム表面に配線パターンが形成されたフィルムキャリアテープの絶縁フィルムの残存金属を除去するものであることを特徴とする請求項第1項記載のメッキ前処理液。

【請求項 6】 絶縁フィルム表面に配線パターンが形成されたフィルムキャリアテープを、有機スルホン酸と、チオ尿素と、ホウフッ酸と、次亜リン酸とを含有するメッキ前処理液と接触させて、該絶縁フィルム上の残存金属を除去することを特徴とするメッキ前処理方法。

【請求項 7】 上記有機スルホン酸が、フェノールスルホン酸、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、プロパンスルホン酸、2-プロパンスルホン酸、ブタンスルホン酸、2-ブタンスルホン酸、ペンタンスルホン酸およびクロロプロパンスルホン酸よりなる群から選ばれる少なくとも一種類の化合物であることを特徴

とする請求項第6項記載のメッキ前処理方法。

【請求項8】 上記メッキ前処理液が、
有機スルホン酸を80～240g/リットルの範囲内の量で、
チオ尿素を80～240g/リットルの範囲内の量で、
ホウフッ酸を30～100g/リットルの範囲内の量で、
次亜リン酸を30～100g/リットルの範囲内の量で含有することを特徴とする請求項第6項記載のメッキ前処理方法。

【請求項9】 上記メッキ前処理液が、界面活性剤を10g/リットル以上の量で含有することを特徴とする請求項第6項記載のメッキ前処理方法。

【請求項10】 上記メッキ前処理液とフィルムキャリアテープとを、30～80℃の条件で、2秒～60秒間接触させることを特徴とする請求項第6項記載のメッキ前処理方法。

【請求項11】 上記メッキ前処理液で処理されるフィルムキャリアテープが、絶縁フィルム表面に、接着剤層を介さずにニッケルおよび／またはクロムをスパッタリングした後、銅をスパッタリングし、さらに銅を析出させた基材から形成されたものであることを特徴とする請求項第6項記載のメッキ前処理方法。

【請求項12】 上記メッキ前処理液で処理後、 $K_2S_2O_8$ ；50～150g/リットル、 H_2SO_4 ；5～20ml/リットル、Cu；0～3g/リットルからなる酸処理溶液で20～40℃で5～20秒間処理する工程を有することを特徴とする請求項第6項記載のメッキ前処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、メッキ前処理液およびこの処理液を用いる方法に関する。さらに詳しくは本発明は、絶縁フィルム表面に金属層が形成された基材にファインピッチでエッチングすることにより配線パターンを形成した後、配線パターンのメッキ処理前に配線パターン間の絶縁フィルム表面に残存する金属を除去するための処理液およびこの処理液を用いる方法に関する。

【0002】

【発明の技術的背景】

従来から、電子部品の実装にフィルムキャリアテープが使用されている。このような電子部品実装用フィルムキャリアテープは、ポリイミドフィルムなどの絶縁フィルムの表面に接着剤層を介して銅箔などの導電性金属箔を貼着し、この導電性金属箔の表面に、フォトレジストを塗布し、このフォトレジストを所望のパターンに露光・現像されたパターンをマスキング材として導電性金属箔をエッチングすることにより、導電性金属箔からなる配線パターンを形成し、この配線パターンの端子部分を残してソルダーレジストを塗布し、次いで、ソルダーレジスト層から露出した端子部分をメッキ処理することにより製造されている。

【0003】

しかしながら、最近では、電子部品をより高密度で実装するために、配線パターンの幅が非常に狭くなってきており、狭幅の配線パターンを形成するためには、これに対応して導電性金属層を薄く形成する必要がある。

この導電性金属層は、従来は、電解銅箔などの導電性金属箔を絶縁フィルム表面に接着剤を用いて貼着することにより形成されていたが、単独で取り扱える導電性金属箔の厚さには制限がある。

【0004】

そこで、最近では、絶縁フィルムの表面に直接金属を蒸着させた薄層基材が使用されている。この薄層基材は、絶縁フィルムの表面にニッケル、クロムなどをスパッタした層を設け、さらにこのNi-Crスパッタ層の上に必要により銅をスパッタし、さらにこのスパッタ層の上に所望の厚さに銅（例えば8 μ m程度）を電解メッキ法で析出させることにより製造されている。

【0005】

このようにして形成された銅層の表面にフォトレジストを塗布し、フォトレジストを塗布し、このフォトレジストを露光・現像して、所望のパターンを形成した後、このパターンをマスキング材として、塩化第2銅、過酸化水素などを含有するエッチング液を用いてエッチング処理することにより、所望の配線パターンを形成することができる。

【0006】

しかしながら、このようなこの薄層基材の絶縁フィルムの表面には、銅を析出させるために、スパッタリングされたニッケル、クロムなどが含有されており、このようなニッケルあるいはクロムなどの金属は、銅のエッチング液では溶解しにくい。また、このニッケル、クロム、さらに銅は、スパッタリングにより合金化されて絶縁フィルム表面に付着しているために、物理的にもエッチング液では溶出しにくい。このような絶縁フィルム上に残存する微量の金属によって配線パターン間の絶縁性が経時的に低下することがある。

【0007】

さらに、ニッケル、クロムなどを含む層が厚くなった場合あるいはニッケル-クロム組成において、クロムの量が20%を超える場合、さらに残留金属量が多くなった場合、恒温恒湿環境したで電圧負荷による線間絶縁抵抗の低下が顕著になり、マイグレーション発生までの時間が短くなるという問題がある。

このような絶縁フィルム状に残存する微量な金属を除去するためにエッチング条件を変えて対応しようとする、オーバーエッチングになり、形成される配線パターンが細くなる。すなわち、銅のエッチングには、塩化第2銅と H_2O_2 とを含むエッチング液が用いられているが、このようなエッチング液を用いて長時間エッチングすれば、配線間の残留金属を低減することができるが、ファインパターン（例えば線幅が $30\mu m$ ）エッチングでは、線幅が細くなり、パターンの頂部（Top）幅が $5\mu m$ 以下になってしまうという問題がある。

【0008】

また、メッキ処理前に過硫酸カリウム（ $K_2S_2O_8$ ）+ H_2SO_4 溶液でソフトエッチングすることにより残留金属を除去する方法があるが、この方法で処理した配線パターンに無電解スズメッキした基板を恒温恒湿条件下で直流電圧を印加し続けると（例えば $85^\circ C \times 85\% RH \times DC 60V$ ）、100～200時間程度で配線パターン間に焼けが発生することがあり、さらに、Cuデンドライトが発生して絶縁抵抗が著しく低下するという問題がある。すなわち、従来の $K_2S_2O_8 + H_2SO_4$ や H_2O_2 を用いたメッキ前処理液のみでは、銅はエッチングされるが、ニッケルおよびクロムを除去することはできにくいので、配線間にニッケルやクロムが残留することが多い。

【0009】

さらに、市販のニッケル溶解溶液を用いて処理した場合、洗浄が充分でないと、処理物が配線パターン上に残留し、かえって絶縁特性に悪影響を及ぼすことがある。

【0010】**【発明の目的】**

本発明は、従来のメッキ前処理液では除去できなかったニッケルおよびクロムなどの金属が合金化した銅合金を配線間の絶縁フィルムの上から除去することができ、スズメッキ後に恒温、恒湿条件下で電圧を印加することによっても電気特性の低下しにくいフィルムキャリアを製造できるメッキ前処理液およびこのメッキ処理液を使用する方法を提供することを目的としている。

【0011】

さらに本発明は、銅などの金属のマイグレーションの発生を抑制することができるメッキ前処理液およびこのメッキ前処理液を使用する方法を提供することを目的としている。

【0012】**【発明の概要】**

本発明のメッキ前処理液は、有機スルホン酸と、チオ尿素と、ハウフッ酸と、次亜リン酸とを含有することを特徴としている。

また、本発明のメッキ前処理方法は、絶縁フィルム表面に配線パターンが形成されたフィルムキャリアテープを、有機スルホン酸と、チオ尿素と、ハウフッ酸と、次亜リン酸とを含有するメッキ前処理液と接触させて、該絶縁フィルム上の残存金属を除去することを特徴としている。

【0013】

本発明のメッキ前処理液は、絶縁フィルム上に残留するニッケルおよびクロムを溶解除去すると共に、絶縁フィルム上に残存する銅をも除去することができる。しかも、エッチングにより形成された配線パターンをオーバーエッチングすることはない。

したがって、本発明のメッキ前処理液を用いることにより、形成した配線パタ

ーンにマイグレーションの発生などによる電気抵抗の低下などの電気的特性が変動することがない。

【0014】

【発明の具体的説明】

次に、本発明のメッキ前処理液およびこのメッキ前処理液を用いた処理方法について具体的に説明する。

本発明のメッキ前処理液は、ポリイミドフィルムなどの絶縁フィルム上にニッケル、クロムなどをスパッタリングして付着させ、次いで、必要によりスパッタリングにより、銅を付着させて金属スパッタリング層を形成し、この金属スパッタリング層上に、例えば無電解メッキ法と電気銅メッキ法により銅を析出させて得られた積層体に、配線パターンを形成したフィルムキャリアをメッキ処理する前に使用される処理液である。このようなフィルムキャリアの絶縁フィルムには、導電性金属が接着剤層を介することなく直接積層されている。

【0015】

このような基材にエッチングにより配線パターンを形成すると、マスキングされていない部分の導電性金属は溶出され、絶縁フィルム表面が露出するが、この絶縁フィルムの表面には微量の金属が残留することがある。この残留金属は、最初にスパッタリングしたニッケル、クロムを主成分とし、多くの場合、このニッケル、クロムは、その後にスパッタリングされた銅と合金化している。配線パターンを形成する際に使用する塩化第2鉄、過酸化水素を含有するエッチング剤は、銅に対するエッチング性は良好であるが、ニッケル、クロムに対するエッチング性はそれほど高くはない。殊に、これらが銅と合金化されている場合、および、これらの合金が絶縁フィルム表面に埋没している場合には、これらの合金が残留しやすくなる。他方、市販されているニッケル除去剤では、ニッケルは除去できるが、このニッケルが合金化している場合、特に銅合金となっている場合には除去しにくくなり、絶縁フィルム表面に微量に残留する。

【0016】

本発明のメッキ前処理液は、有機スルホン酸と、チオ尿素と、ハウフッ酸と、次亜リン酸とを含有するものであり、ニッケル、クロムを除去できると共に、銅

をも除去することができる。

本発明のメッキ前処理液に配合される有機スルホン酸は、チオ尿素の再生剤である。すなわち、本発明のメッキ前処理液中に含有されるチオ尿素は、銅と錯体を形成することにより消費されるが、本発明で使用される有機スルホン酸は、このチオ尿素を再生する。このような有機スルホン酸としては、フェノールスルホン酸、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、プロパンスルホン酸、2-プロパンスルホン酸、ブタンスルホン酸、2-ブタンスルホン酸、ペンタンスルホン酸およびクロロプロパンスルホン酸を挙げることができる。これらは単独であるいは組み合わせて使用することができる。特に本発明ではフェノールスルホン酸および／またはメタンスルホン酸を使用することが好ましい。

【0017】

このような有機スルホン酸は、通常は、このメッキ前処理液1リットル中に80～240gの範囲内の量で、好ましくは100～200gの範囲内の量で配合される。上記範囲内の量で有機スルホン酸を配合することにより、絶縁フィルム表面に残存する銅を継続して効率よく溶出することができる。

本発明のメッキ前処理液に配合されるチオ尿素 ($(\text{NH}_2)_2\text{C}=\text{S}$) は、絶縁フィルム上の残存する銅と錯体を形成して除去する銅の除去剤である。

【0018】

このチオ尿素は、通常は、このメッキ前処理液1リットル中に80～240gの範囲内の量で、好ましくは100～200gの範囲内の量で配合される。上記範囲内の量でチオ尿素を配合することにより、絶縁フィルム表面に残存する銅を効率よく溶出することができる。なお、上述のようにこのチオ尿素は、絶縁フィルム上に残存する銅と錯体を形成して、絶縁フィルム上に残存する銅を除去するが、有機スルホン酸により、このチオ尿素と銅との錯体からチオ尿素は再生される。

【0019】

本発明のメッキ前処理液に配合されるハウフッ酸は、絶縁フィルム上に残存するニッケルおよびクロムを溶出するとともに、銅を溶解するものである。

このハウフッ酸は、通常は、このメッキ前処理液1リットル中に30～100

gの範囲内の量で、好ましくは50～80gの範囲内の量で配合される。なお、このハウフッ酸は、たとえば、ハウフッ酸をそのまま配合することもできるし、例えば、カリウム塩、ナトリウム塩などの塩として配合することもできる。上記範囲内の量でハウフッ酸を配合することにより、絶縁フィルム表面に残存するニッケル、クロムなど金属を効率よく溶出できると共に、チオ尿素により溶出された銅の溶解性も良好になる。

【0020】

本発明のメッキ前処理液に配合される次亜リン酸は、このメッキ前処理液の安定化剤である。

この次亜リン酸は、通常は、このメッキ前処理液1リットル中に30～100gの範囲内の量で、好ましくは50～80gの範囲内の量で配合される。なお、この次亜リン酸 (H_3PO_4) は、たとえば、次亜リン酸をそのまま配合することもできるし、例えば、カリウム塩、ナトリウム塩などの塩として配合することもできる。上記範囲内の量で次亜リン酸を配合することにより、本発明のメッキ前処理液を長期間安定に使用することができる。

【0021】

さらに、本発明のメッキ前処理液には、界面活性剤を配合することが好ましい。本発明のメッキ前処理液に界面活性剤を配合することにより、このメッキ前処理液と被処理であるフィルムキャリアテープとの濡れ性が向上し、フィルムキャリアテープ表面を均一に処理することができる。本発明で使用するすることができる界面活性剤としては、カチオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤のいずれであっても使用することができるが、本発明ではカチオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤を使用することが好ましく、中でも本発明ではカチオン系界面活性剤が特に好ましい。このようなカチオン系界面活性剤の例としては、ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド、ラウリルジメチルベンゼンアンモニウムクロライドを挙げることができる。これらの界面活性剤は単独であるいは組み合わせて使用することができる。このようなラウリルトリメチルアンモニウムクロリド、ラウリルジメチルベンゼンアンモニウムクロライドは、本発明のメッキ前処理液において安定であり、このような界面活性剤を使用す

ることにより、本発明のメッキ前処理剤により処理効率が良好になると共に、このメッキ液処理液によりフィルムキャリアテープを均一に処理することができる。

【0022】

本発明において、上記のような界面活性剤は、通常は、このメッキ前処理液 1 リットル中に 10g 以上の量、好ましくは 20～100g の範囲内の量で配合される。上記のような量で界面活性剤を配合することにより、本発明のメッキ前処理液によるフィルムキャリアテープを非常に均一に処理することができる。

本発明のメッキ前処理液には、上記のような成分のほかに、本発明のメッキ前処理液の特性を損なわない範囲内で、他の成分を配合することもできる。このような他の成分の例としては、pH 値調整剤、インヒビターなどを挙げることができる。

【0023】

本発明のメッキ前処理液において、上記のような成分は、水性媒体、特に水に溶解されている。

このような本発明のメッキ前処理液の 25℃における pH 値は、通常は 1 以下である。

本発明のメッキ前処理液は、配線パターンを形成したフィルムキャリアテープと接触させることにより、配線パターンの形成されていない絶縁フィルム上に残存するニッケル、クロム、銅などの金属を除去することができる。

【0024】

本発明で処理されるフィルムキャリアテープは、絶縁フィルムの少なくとも一方の面に、接着剤層を介することなく導電性金属層が形成された基材フィルムの導電性金属層表面にフォトレジストを塗布し露光・現像してフォトレジストからなる所望のパターンを形成し、このパターンをマスキング材として導電性金属層を選択的にエッチングすることにより配線パターンを形成したフィルムキャリアテープである。このフィルムキャリアテープは、接着剤層を有しておらず、絶縁フィルムの表面に、ニッケル、クロムなどの金属をスパッタリングにより付着させた後、銅をスパッタリングし、さらにこれらの金属の上に銅などの導電性金属

層を、電解メッキにより析出させた基材を用いて形成されたものである。この導電性金属層は、絶縁フィルムの一方の面に形成されていてもよいし、また絶縁フィルムの両面に形成されていてもよい。このような絶縁フィルムの厚さは通常は $12.5 \sim 75 \mu\text{m}$ 、好ましくは $25 \sim 50 \mu\text{m}$ の範囲内にあり、また、導電性金属層の厚さは、通常は $3 \sim 18 \mu\text{m}$ 、好ましくは $5 \sim 12 \mu\text{m}$ の範囲内にあり、配線パターンの線幅が $50 \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $45 \mu\text{m}$ 以下のファインピッチの配線パターンを形成することができるものである。このような基材の例としては、例えば、住友金属鉱山（株）製のエスパフレックス基材、デュポン社製のマイクロラックス基板を挙げることができる。

【0025】

本発明のメッキ前処理液を用いて、上記のような基材を用いて配線パターンを形成した後、このフィルムキャリアテープをメッキ前処理液に接触させることにより、絶縁フィルム上（配線パターンの間隙の絶縁フィルム上）に残存する金属を除去する。

このときのメッキ前処理液の温度は、通常は $30 \sim 80^\circ\text{C}$ 、好ましくは $40 \sim 80^\circ\text{C}$ であり、このようなメッキ前処理液の温度において、メッキ処理液とフィルムキャリアテープとの接触時間は、通常は 2 秒～60 秒間、好ましくは 5 秒～60 秒間である。

【0026】

このような条件でフィルムキャリアテープをメッキ前に処理することにより、パターンエッチング後の配線間の絶縁フィルム上に残存する金属（ニッケル、クロム、銅、および、これらの合金）をほぼ完全に除去することができる。さらに、本発明ではフィルムキャリアテープをメッキ前に処理した後、 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ； $50 \sim 150 \text{g/リットル}$ 、 H_2SO_4 ； $5 \sim 20 \text{ml/リットル}$ 、 Cu ； $0 \sim 3 \text{g/リットル}$ を含有する酸処理溶液で $20 \sim 40^\circ\text{C}$ で $5 \sim 20$ 秒間処理する工程を経て、メッキ処理することが好ましい。

【0027】

このように本発明のメッキ液処理剤で処理されたフィルムキャリアテープは、水洗した後、外部端子および内部端子部分を残してソルダーレジスト層を形成し

、次いで、露出した端子部分をメッキ処理する。このメッキ処理としては、スズメッキ、ニッケル-金メッキ、ハンダメッキおよびスズ-ビスマスメッキなどを挙げることができる。

【0028】

このように本発明のメッキ前処理液を用いて処理することにより、絶縁フィルム上の残留金属が除去されるので、処理後、無電解Snメッキを行っても配線間に析出する金属が著しく減少し、配線間の電氣的抵抗が変動することがない。例えば、エッチングにより形成された、 $50\mu\text{m}$ 以下の狭幅ピッチのパターンを、本発明のメッキ前処理液を用いて処理に使用すると、従来の処理液で処理した場合よりも配線間の残留金属が減少する。従って、このようなフィルムキャリアに無電解スズメッキを行って配線間のポリイミド上のスズの量を測定すると、従来のニッケル除去液で処理した場合のスズ量よりも著しく減少する。すなわち、本発明のメッキ前処理液によりエッチング後の残存金属が減少し、無電解スズメッキ液によるスズと置換可能な金属が減少するため、オージェ分析で検出されるスズのカウント数は低くなる。

【0029】

さらに、本発明のメッキ前処理液で処理した後、 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ と H_2SO_4 とを含有する酸処理溶液（混合液）で、酸洗し、無電解メッキでスズメッキしたフィルムキャリアの絶縁フィルム上を走査型電子顕微鏡で観察しても、絶縁フィルム上にはスズの析出は認められない。

このように本発明のメッキ前処理液を用いてフィルムキャリアを処理し、次いで通常の条件（例えば、無電解メッキスズメッキ液を使用、温度： 70°C 、時間：2分45秒）でスズメッキを行った後、アニール（ 125°C で1時間）処理して形成された試験ピースは、従来のニッケル溶解液で処理した試験ピースよりも2倍以上の耐マイグレーション性を有している。すなわち、従来の前処理液で処理した試験ピースは、350～550時間程度で電気抵抗が低下するのに対して、本発明のメッキ前処理液で処理した試験ピースは、1000時間を超えても絶縁抵抗の低下は認められない。

【0030】

本発明のメッキ前処理液は、上記のようにエッチングにより配線パターンを形成した後、メッキ処理を行う前に使用すればよく、従来処理を行った後、あるいは硫酸酸洗後にも行うこともできる。例えば、エッチング後、 $K_2S_2O_8$ と H_2SO_4 とを含有する酸処理液溶液で酸洗を行い、次いで本発明のメッキ前処理液で処理し、再び $K_2S_2O_8$ と H_2SO_4 とを含有する酸処理液溶液で酸洗を行った後、無電解スズメッキする方法で使用する事ができる。さらに、本発明のメッキ前処理液は、エッチング後、2～4規定の硫酸を用いて、10～60秒間酸洗し、次いで本発明のメッキ前処理液で処理し、 $K_2S_2O_8$ と H_2SO_4 とを含有する酸処理液溶液で酸洗後、無電解スズメッキする方法で使用する事もできる。

【0031】

特に本発明のメッキ前処理液は、エッチング後、2～4規定の硫酸を用いて10～60秒間酸洗処理し、さらに150～200℃の温度で10分～3時間加熱処理してポリイミド製の絶縁フィルムに生じた開環したポリイミドを開環処理し、次いで、本発明のメッキ前処理液で処理し、 $K_2S_2O_8$ と H_2SO_4 とを含有する酸処理液溶液で酸洗後、スズメッキ処理する方法で使用する事が好ましい。このようにエッチング、アルカリ洗浄、酸洗浄などにより絶縁フィルムであるポリイミドフィルムの表面に生じた開環を開環処理した後、本発明のメッキ前処理液を用いて処理することにより、得られるフィルムキャリアテープの耐マイグレーション性が著しく向上する。

【0032】

さらに、本発明のメッキ前処理液は、市販のニッケル剥離剤と併用することもできる。

上記のように本発明のメッキ前処理液は、絶縁フィルム上にニッケル-クロム合金をスパッタリングした後、銅などの導電性金属層を析出させた基材から形成されたフィルムキャリアの製造の際に使用されるが、本発明のメッキ前処理液は、このような接着剤層を介さずに導電性金属層が形成された基材フィルムから製造されるフィルムキャリアテープに限らず、例えば導電性金属箔（銅箔）を接着剤層を介してラミネートした3層構造の基板や、ポリイミドフィルムに導電性金属箔（銅箔）にポリイミドフィルムをキャストニングした2層構造の基材などに

使用することにより、配線間に残存する金属を除去することができ、このように本発明のメッキ前処理液を使用することにより、配線間の金属を除去することができ、ファインピッチパターンにおける耐マイグレーション特性を向上させることができる。

【0033】

【発明の効果】

本発明のメッキ前処理液を用いることにより、エッチングにより配線パターンを形成した後、絶縁フィルムの表面に残存する金属を効率よく除去することができる。特に本発明のメッキ前処理液は、ポリイミドフィルムに接着剤層を介することなく、ニッケル-クロム合金をスパッタリングした後、電解メッキにより銅を析出させた基材を用いて形成された配線パターン間に残存するニッケル-クロム合金、ニッケル-クロムが合金化された銅を除去するために好適に使用される。

【0034】

このように本発明のメッキ前処理液を用いて処理することにより、配線間の絶縁フィルム上に残存する金属を除去することができるので、得られるフィルムキャリアを恒温、恒湿条件下で、電圧を1000時間以上印加しつづけても、配線間にマイグレーションによる電気抵抗の低下などが発生しにくい。特に配線パターン間が50 μm 以下のファインピッチのフィルムキャリアでは、絶縁フィルム上に微量の金属が残存しても、このフィルムキャリアの耐マイグレーション特性は著しく低下する。常法に従ってエッチングにより配線パターンを形成した後、本発明のメッキ前処理液を使用することにより、配線間の絶縁フィルム上に残存するニッケル、クロム、さらにこれらと銅との合金をも確実に除去することができる。

【0035】

従って、本発明のメッキ前処理液を使用することにより、例えば50 μm 以下のファインピッチを有するフィルムキャリアにおいても、長期間にわたり安定した電気的特性が維持され、さらに本発明のメッキ前処理液を使用することにより、より狭ピッチのフィルムキャリアを形成することが可能になる。

【0036】

【実施例】

次に本発明の実施例を示して本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらによって限定されるものではない。

【0037】

【実施例1】

1リットルの水に対して、フェノールスルホン酸160g/リットル、チオ尿素160g/リットル、ホウフッ酸60g/リットル、次亜リン酸60g/リットル、カチオン系界面活性剤（ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド）20g/リットルの割合の濃度で含有するメッキ前処理液を調製した。このメッキ前処理液の25℃におけるpH値は、1以下であった。

【0038】

Cr；7重量%、Ni；93重量%のNi-Cr合金層を70Å厚にスパッタした後、無電解Cuメッキし、さらにCuを8μmの厚さに電解メッキした住友金属鉱山（株）製の商品名：エスパフレックスを使用して、フォトレジストを塗布後、露光し、アルカリ現像の後、塩化第2銅溶液を用いて、図1に示すように50μmピッチの櫛型電極をエッチング形成して試験ピース（3個）を製造した。櫛型電極10の対向長さは10mm、櫛歯はプラス電極側8本、マイナス電極は8本である。

【0039】

エッチング後、この櫛型電極を形成した試験ピースを、70℃に加熱した上記メッキ処理液に30秒間浸漬した。水洗後、K₂S₂O₈とH₂SO₄とを含有する酸処理液溶液で30℃で10秒間処理した。この試験ピースを市販の無電解メッキ液（シプレイファーマーイースト社製、商品名：LT-34）を用いて、70℃で2分45秒間メッキした後、水洗、湯洗後、125℃で1時間アニールを行った。

【0040】

この50μmピッチ櫛型電極を85℃、85%RHの恒温恒湿槽にいれ、電極間にDC60Vの電圧を負荷し絶縁抵抗を測定した。

この結果、3個の試験ピース共に、1000時間を経過した後も絶縁抵抗の低下は認められなかった。

上記のようにして本発明のメッキ前処理した試験ピースの電気抵抗値の経時変化を示す図2に示す。

【0041】

【比較例1】

実施例1において、メッキ前処理液を使用しなかった以外は同様にして試験ピースを製造した。

得られた3個の試験ピースについて、実施例1と同様にして電気抵抗の変化を測定したところ、550時間、366時間、410時間で絶縁抵抗が低下した。

【0042】

上記のようにしてメッキ前処理を行わなかった試験ピースの電気抵抗値の経時変化を示す図3に示す。

【0043】

【実施例2】

実施例1において、櫛型電極のピッチを30 μ mにした以外は同様に処理した。

得られたメッキ前処理を行った3個の試験ピースは、共に1000時間を経過した後も絶縁抵抗の低下は認められなかった。

【0044】

【比較例2】

実施例2において、メッキ前処理液を使用しなかった以外は同様にして試験ピースを製造した。

得られた3個の試験ピースについて、実施例1と同様にして電気抵抗の変化を測定したところ、266時間、324時間、376時間で絶縁抵抗が低下した。

【0045】

上記の実施例および比較例とを比較することにより明らかなように、本発明のメッキ前処理液を用いて処理することにより、1000時間を超えてもマイグレーションの発生による電気抵抗の低下は認められないのに対して、このような処理を行わなかった試験ピースでは、1000時間に満たない時間、上記実験では300～600時間の間にマイグレーションの発生による電気抵抗の低下が認め

られる。本発明のメッキ前処理液の使用により、電気抵抗の低下は、 $50\mu\text{m}$ ピッチの配線パターンは勿論、 $30\mu\text{m}$ ピッチの配線パターンにおいても認められず、こうした傾向から、さらに狭ピッチの配線パターンを形成する際にも、本発明のメッキ前処理液を使用することにより、より安定した電気特性を示すフィルムキャリアを製造することが可能である。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 図 1 は、本発明のメッキ前処理液で処理することによる効果を示すために用いられる櫛型電極を有する試験ピースを示す図である。

【図 2】 図 2 は、本発明のメッキ前処理液により処理された試験ピースの電気抵抗値の経時的変化の例を示すグラフである。

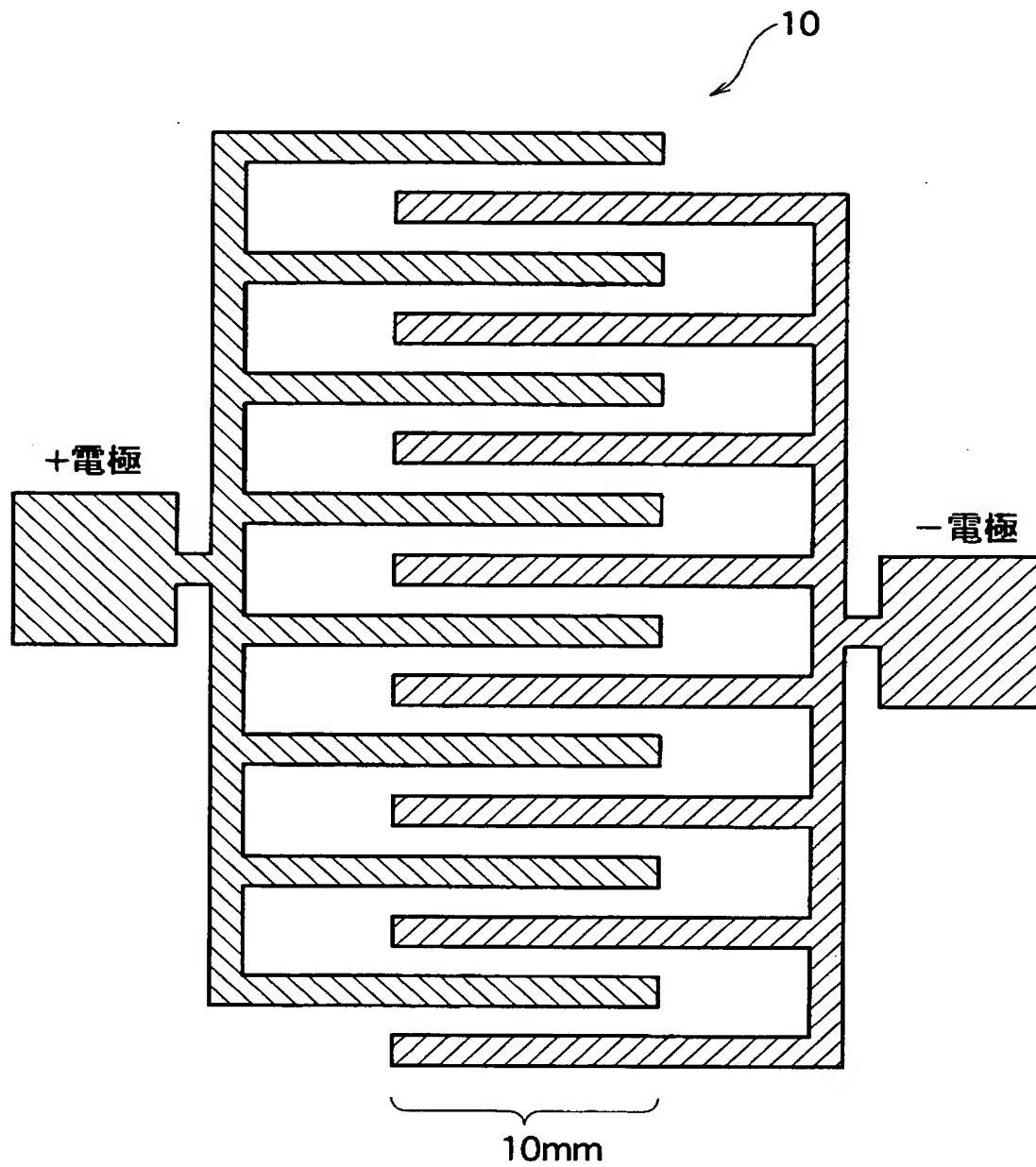
【図 3】 図 3 は、メッキ前処理液を行わなかった試験ピースの電気抵抗値の経時的変化の例を示すグラフである。

【符号の説明】

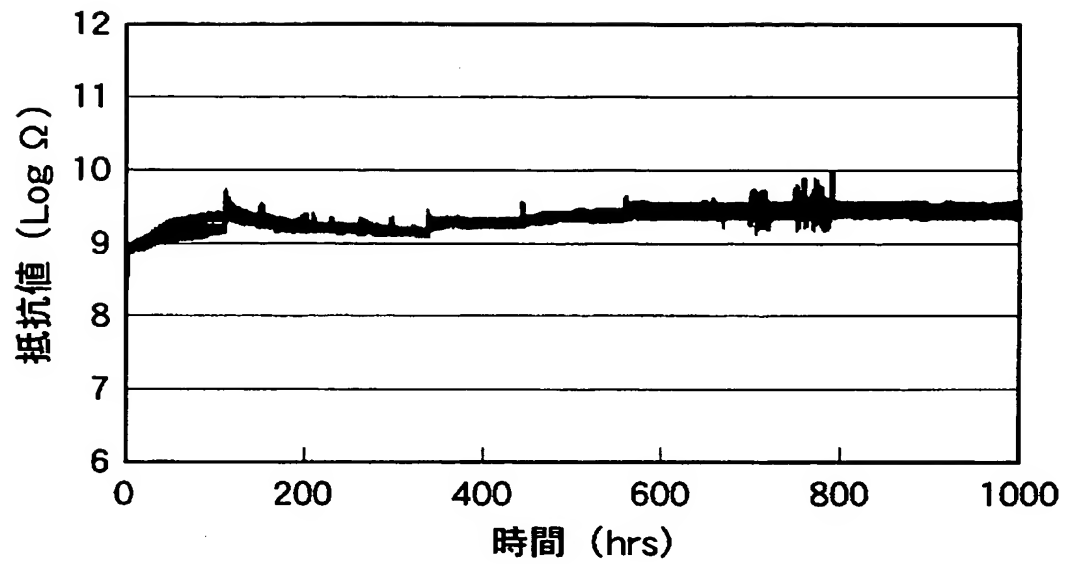
1 0 … 櫛型電極

【書類名】 図面

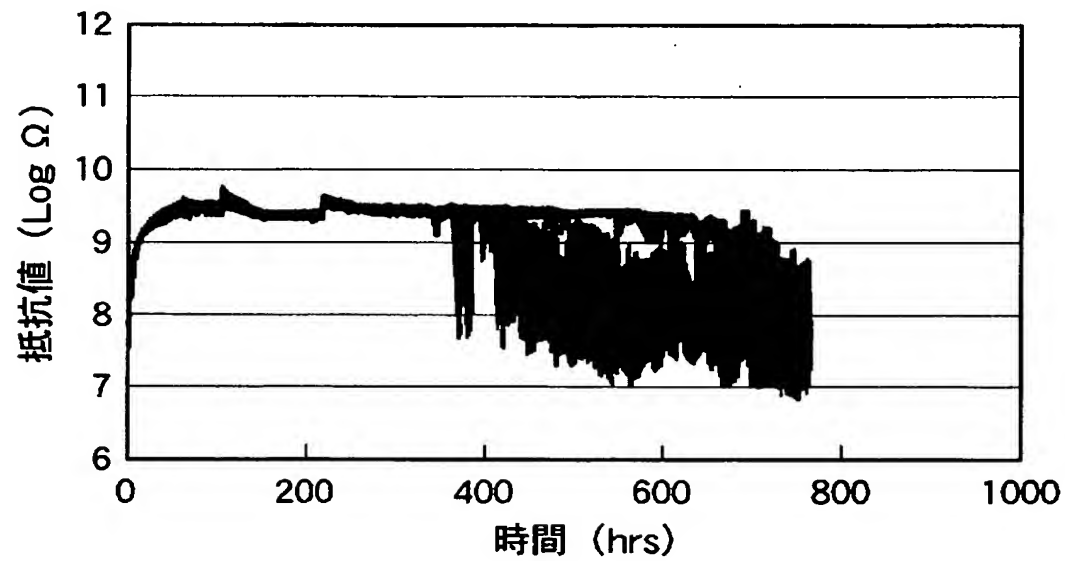
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【書類名】 要約書**【要約】****【解決手段】**

本発明のメッキ前処理液は、有機スルホン酸と、チオ尿素と、ホウフッ酸と、次亜リン酸とを含有することを特徴としている。また、本発明のメッキ前処理方法は、絶縁フィルム表面に配線パターンが形成されたフィルムキャリアテープを、有機スルホン酸と、チオ尿素と、ホウフッ酸と、次亜リン酸とを含有するメッキ前処理液と接触させて、該絶縁フィルム上の残存金属を除去することを特徴としている。

【効果】

本発明のメッキ前処理液およびメッキ前処理方法によれば、エッチングにより露出した絶縁フィルムの表面に残存する金属を除去することができ、マイグレーションなどの発生を防止することができる。

【選択図】 図2

特願 2 0 0 3 - 1 0 5 6 8 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 6 1 8 3]

| | |
|----------|-------------------------|
| 1. 変更年月日 | 1 9 9 9 年 1 月 1 2 日 |
| [変更理由] | 住所変更 |
| 住 所 | 東京都品川区大崎 1 丁目 1 1 番 1 号 |
| 氏 名 | 三井金属鉱業株式会社 |